

F4

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—14182

⑤Int. Cl.² 識別記号

C 09 K 11/08 //

C 09 K 11/50

H 01 J 1/63

⑥日本分類

13(9) C 11

13(9) C 114.9

99 F 03

庁内整理番号

6575—4A

6575—4A

6334—54

④公開 昭和53年(1978)2月8日

発明の数 2

審査請求 有

(全 11 頁)

⑭白色発光蛍光体およびブラウン管

⑰特 願 昭51—46382

⑱出 願 昭51(1976)4月23日

⑲発 明 者 江口周作

南足柄市塚原1327

同 小寺昇

秦野市下大槻410番地1—16—2

03

⑳発 明 者 村上征二

南足柄市塚原2676

同 岩崎和人

小田原市鴨宮785—1

㉑出 願 人 大日本塗料株式会社

大阪市此花区西九条6丁目1番
124号

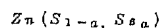
㉒代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

明 細 書

1 発明の名称 白色発光蛍光体およびブラウン管

2 特許請求の範囲

(1) 組成式が

(但し、 $0.05 \leq a \leq 0.35$)

で表わされる硫セレン化亜鉛母体1μに対して、金およびアルミニウムの付活量がそれぞれ 10^{-6} μ以上 10^{-4} μ未満および 5×10^{-7} μ以上 5×10^{-5} μ未満である金およびアルミニウム付活硫セレン化亜鉛黄緑色ないし黄色発光蛍光体と、

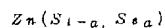
硫化亜鉛母体1μに対して、銀付活量が 10^{-6} μ以上 10^{-5} μ以下の銀付活硫化亜鉛青色発光蛍光体とからなる混合蛍光体であつて、前記黄緑色ないし黄色発光蛍光体に対する青色発光蛍光体の重量比が0.60ないし1.60の範囲にあることを特徴とする白色発光蛍光体。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の蛍光体において、前記aが $0.10 \leq a \leq 0.25$ であり前記金およびアルミニウム付活硫セレン化亜鉛蛍光体の金およびアルミニウムの付活量がそれぞれ母体1μに対して 5×10^{-6} μ以上 5×10^{-5} μ以下および 2.5×10^{-6} μ以上 2.5×10^{-5} μ以下であり、前記銀付活硫化亜鉛蛍光体の銀付活量が 5×10^{-5} μ以上 2×10^{-4} μ以下であることを特徴とする白色発光蛍光体。

(3) 前記黄緑色ないし黄色発光蛍光体に対する青色発光蛍光体の重量比が0.80ないし1.30の範囲にある特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の白色発光蛍光体。

(4) 前記黄緑色ないし黄色発光蛍光体に対する青色発光蛍光体の重量比が0.90ないし1.20の範囲にある特許請求の範囲第3項記載の白色発光蛍光体。

(5) 組成式が



(但し、 $0.05 \leq a \leq 0.35$)

で授けられる硫セレン化亜鉛母体 1 g に対して、金およびアルミニウムの付着量がそれぞれ 1.0^{-6} g 以上 1.0^{-4} g 未満および 5×10^{-7} g 以上 5×10^{-5} g 未満である金およびアルミニウム付着硫セレン化亜鉛黄緑色ないし黄色発光蛍光体と、

硫化亜鉛母体 1 g に対して、銀付着量が 1.0^{-5} g 以上 1.0^{-3} g 以下の銀付着硫化亜鉛青色発光蛍光体とからなる混合発光体であつて、前記黄緑色ないし黄色発光蛍光体に対する青色発光蛍光体の重量比が 0.60 ないし 1.60 の範囲にある白色発光蛍光体からなる蛍光膜をフェースプレート上全面に形成したことを特徴とする白黒テレビジョン用ブラウン管。

- (6) 特許請求の範囲第 5 項記載のブラウン管において、前記 a が $0.10 \leq a \leq 0.25$ であり、前記金およびアルミニウム付着硫セレン化亜鉛発光体の金およびアルミニウム

特開 53-14182 (2)

の付着量がそれぞれ母体 1 g に対して 5×10^{-6} g 以上 5×10^{-5} g 以下および 2.5×10^{-6} g 以上 2.5×10^{-5} g 以下であり前記銀付着硫化亜鉛発光体の銀付着量が 5×10^{-5} g 以上 2×10^{-4} g 以下であることを特徴とする白黒テレビジョン用ブラウン管。

- (7) 前記黄緑色ないし黄色発光蛍光体に対する青色発光蛍光体の重量比が 0.80 ないし 1.30 の範囲にある特許請求の範囲第 5 項もしくは第 6 項記載の白黒テレビジョン用ブラウン管。
- (8) 前記黄緑色ないし黄色発光蛍光体に対する青色発光蛍光体の重量比が 0.90 ないし 1.20 の範囲にある特許請求の範囲第 7 項記載の白黒テレビジョン用ブラウン管。
- (9) 蛍光膜の発光体量が 1 cm² あたり 2.0 ~ 7.0 呎の範囲にある特許請求の範囲第 5 項、第 6 項、第 7 項もしくは第 8 項記載の白黒テレビジョン用ブラウン管。

- (10) 蛍光膜の発光体量が 1 cm² あたり 2.5 呎 ~ 6.0 呎の範囲にある特許請求の範囲第 9 項記載の白黒テレビジョン用ブラウン管。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子線励起によつて白色に発光する蛍光体および該白色発光蛍光体を蛍光膜とする白黒テレビジョン用ブラウン管に関する。

現在実用されている白黒テレビジョン用白色発光蛍光体は単一の発光体ではなく、2 種もしくは 3 種以上の発光体を電子線励起によつて実質的に白色に発光するように適当な割合で混合したものである。従つて白黒テレビジョン用白色発光蛍光体の発光色は、構成成分発光体の混合比によつて決まり、その混合比は要請に応じて適宜変えられるが、一般に現在実用の白黒テレビジョン用白色発光蛍光体は、第 4 図の CIE 表色系色度点 A ($x = 0.273$ 、 $y = 0.282$)、B ($x = 0.267$ 、 $y = 0.303$)、C ($x = 0.286$ 、 $y = 0.326$)、D ($x = 0.290$ 、 $y = 0.303$) で囲まれる J E D E C (Joint Electron Device Engineering Councils) 規格内あるいはそのごく近辺の白色領域にその発光色度点を有

している。具体的には現在実用の白黒テレビジョン用白色発光蛍光体には

- (1) 黄緑色乃至黄色発光の金およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体 ($ZnS: Au, Al$) と青色発光の銀付活硫化亜鉛蛍光体 ($ZnS: Ag$) との組合せ

からなるものと、

- (2) 上記黄緑色乃至黄色発光の $ZnS: Au, Al$ 蛍光体と青色発光の $ZnS: Ag$ 蛍光体に、更にユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 ($Y_2O_3: Eu$)、ユーロピウム付活バナジウム酸化イットリウム蛍光体 ($YVO_4: Eu$) およびユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 ($Y_2O_2S: Eu$) のうちの少なくとも1つである赤色発光蛍光体を加えた組合せ

からなるものの2種類がある。

しかしながら上記(1)の白色発光蛍光体は、発光輝度は充分高いものであるが、その白色の再現傾度は $JEDBC$ 規格を完全に含むものではなく、多少短波長側(つまり緑色側)

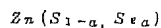
によつたものであり、この白色再現傾度の点で好ましくない。上記(2)の白色発光蛍光体は(1)の白色発光蛍光体に更に $Y_2O_3: Eu$ 蛍光体、 $YVO_4: Eu$ 蛍光体および $Y_2O_2S: Eu$ 蛍光体のうちの少なくとも1つである赤色発光蛍光体を添加混合することによつて、(1)の白色発光蛍光体の発光色を長波長化し、白色の再現傾度をより完全にしたものであるが、発光輝度の低い赤色発光蛍光体を含むために(1)の白色発光蛍光体に比較して発光輝度が若干低いものとなり、また赤色発光蛍光体は高価な希土類元素を多量に含むものであるので、(1)の白色発光蛍光体よりも高価な蛍光体となる。現在実用の白黒テレビジョン用ブラウン管には上述(1)および(2)の白色発光蛍光体のうち、白色の再現傾度がより完全な(2)の白色発光蛍光体が主として採用されている。

本発明は発光輝度が高く、白色の再現傾度の完全な、かつ高価な希土類元素を使用しない安価な白色発光蛍光体および該白色発光

光体を蛍光膜とする白黒テレビジョン用ブラウン管を提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成する白色発光蛍光体として先に

組成式が

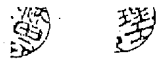


(但し a は $0 < a \leq 0.30$ なる条件を満たす数である)

で表わされる硫セレン化亜鉛母体1gに対して、金およびアルミニウム付活量がそれぞれ 10^{-4} g乃至 10^{-2} gの範囲および 5×10^{-5} g乃至 5×10^{-3} gの範囲にある金およびアルミニウム付活硫セレン化亜鉛黄緑色乃至黄色発光蛍光体と、硫化亜鉛母体1gに対して銀付活量が 10^{-5} 乃至 10^{-3} gの範囲にある銀付活硫化亜鉛青色発光蛍光体とからなる混合蛍光体であつて、上記黄緑色乃至黄色発光蛍光体に対する青色発光蛍光体の重量比が0.70乃至1.60の範囲にある白色発光蛍光体

を発明し、特許出願を行つた(特願昭53-20309号)。しかしながらその後の研究の結果、上記白色発光蛍光体を構成する黄緑色乃至黄色発光蛍光体、すなわち $Zn(S_{1-a}, Se_a): Au, Al$ 蛍光体(但し a は $0 < a \leq 0.30$ なる条件を満たす数である)は400nm乃至500nmの可視傾度の吸収が大きく、従つて上記白色発光蛍光体において、 $ZnS: Ag$ 蛍光体による青色発光は、 $Zn(S_{1-a}, Se_a): Au, Al$ 蛍光体によつて多分に吸収され、有効に利用されていないことが判明した。

$Zn(S_{1-a}, Se_a): Au, Al$ 蛍光体における400nm乃至500nmの可視傾度の吸収は、 Au 付活量に大きく依存し、 Au 付活量が多くなるに従つて吸収率は次第に高くなる。第1図は $Zn(S_{0.85}, Se_{0.15}): Au, Al$ 蛍光体の反射率を示すグラフであり、曲線Aは Au 付活量が 10^{-3} g/gである場合、曲線Bは Au 付活量が 10^{-5} g/gである場合の反射率を示す。第1図から Au 付活量が 10^{-3} g/gである蛍光



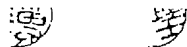
体は、Au付活量が 10^{-5} g/gである蛍光体に比較して400 nm乃至500 nmの反射率が著しく減少していることがわかる。すなわち400 nm乃至500 nmの吸収率が著しく増加していることがわかる。なお400 nm乃至500 nmの吸収率はSe置換量の変化、すなわち α 値の変化によっても変わり α 値の増加に従つて吸収率も増加するが、 α 値の増分に対する吸収率の増分は小さく、 $Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体の400 nm乃至500 nmの吸収率は主にAu付活量によつて決まると言うことができる。

本発明者等は、上述のように

1) $Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Al, Al 蛍光体の400 nm乃至500 nmの吸収はAu付活量を少なくすることによつて小さくすることができAu付活量が 10^{-4} g/gより少なくなると吸収は著しく小さくなる

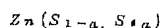
ということに加えて

2) $Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体の発光輝度



$Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体はAu付活量が 10^{-4} g/g乃至 10^{-2} g/gの範囲にある $Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体に比べると、それ自身の発光輝度は低いものであるが、400 nm乃至500 nmの吸収が著しく小さくなるので ZnS : Ag 青色発光蛍光体と組合せて白色発光蛍光体を構成する場合、その白色輝度はAu付活量が 10^{-4} g/g乃至 10^{-2} g/gの範囲にある $Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体を用いる場合とほぼ同等となるということ、およびAu付活量が 10^{-4} g/gより少ない

$Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体のAu付活量減少に伴う発光色の短波長化は、Se置換量 α 値を厳密に規定することによつて防ぐことができることを見出だし本発明に至つた。すなわち本発明の白色発光蛍光体は、組成式が



(但し α は $0.05 \leq \alpha \leq 0.35$ なる条件を満たす数である)

で表わされる硫セレン化亜鉛母体1 gに対し



特開昭53-14182 (A)

は、Au付活量が 10^{-4} g/gより少ない領域ではAu付活量が少なくなるにしたがつて低下するが、Al付活量の減少に対する発光輝度の低下は小さく、Au付活量が 10^{-4} g/gより少ない領域においても高輝度の発光を示す

および

3) Se置換量、すなわち α 値が一定の場合 $Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体の発光色は、Au付活量が 10^{-4} g/gより少ない領域ではAu付活量が少なくなるにしたがつて短波長側へ移動するが、Au付活量の減少に対する発光色の短波長化は小さく、Au付活量が 10^{-4} g/gより少ない領域におけるこの発光色の短波長化は α 値を大きくすることによつて防ぐことができる。

という点に注目して、Au付活量が 10^{-4} g/gより少ない $Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体の白色発光蛍光体への応用を検討した。その結果、Au付活量が 10^{-4} g/gより少ない



て、AuおよびAl付活量がそれぞれ 10^{-4} g以上 10^{-2} g未満および 5×10^{-7} g以上 5×10^{-5} g未満にある $Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 青緑色乃至青色発光蛍光体と、 ZnS 母体1 gに対して、Ag付活量が 10^{-5} g乃至 10^{-3} gの範囲にある ZnS : Ag 青色発光蛍光体とからなる混合蛍光体であつて、上記青緑色乃至青色発光蛍光体に対する青色発光蛍光体の重量比が0.60乃至1.60の範囲にあることを特徴とするものである。

以下本発明の白色発光蛍光体を詳しく説明する。

$Zn(S_{1-\alpha}, Se_{\alpha})$: Au, Al 蛍光体(但し α は上記と同じ定義を有する。以下同様である。)は、例えばセレン化亜鉛($ZnSe$)もしくは硫化セレン(SeO_2)と硫化亜鉛(ZnS)とを、 $ZnSe$ もしくは SeO_2 α モルに対して ZnS が $(1-\alpha)$ モルもしくは1モルとなる割合で混合し、さらにこれに塩化金($HAuCl_4 \cdot 2H_2O$)等の金化合物および硫酸アルミニウム(Al_2

(SO_2)₂・18H₂O) 等のアルミニウム化合物を添加混合して、硫化性雰囲気中で900℃乃至1030℃で1時間乃至5時間焼成することによつて得られるものであり、その発光色は母体を構成するS_e量(α値)およびAu付活量によつて変わる。すなわちS_e量が増加するにつれて発光色は順次緑色から赤橙色まで変化し、またS_e量が一定の場合、Au付活量が母体1gに対して10⁻⁴より少ない領域においてはAu付活量が増加するにつれて発光色はわずかに長波長側に移動する。第2図はAu付活量が一定(母体1gに対して5×10⁻⁵g)である場合のZn(S_{1-α}, S_{ea}):Au, Al 蛍光体のS_e量と発光色度点のx値との関係(曲線A)およびS_e量と発光輝度との関係(曲線B)を示すものであり、第2図から明らかなように、発光色度点のx値はS_e量α値が増加するに従つて増加する。すなわち発光色はS_e量α値が増加するに従つて順次長波長側に移動する。また発光輝度は

S_e量α値が0.10まではほぼ一定であるが0.10以上になるとα値が増加するに従つて次第に減少する。第3図はS_e量が一定(α=0.15)である場合のZn(S_{1-α}, S_{ea}):Au, Al 蛍光体〔すなわちZn(S_{0.85}, S_{0.15}):Au, Al 蛍光体〕のAu付活量と発光色度点のx値との関係(直線A)およびAu付活量と発光輝度との関係(直線B)を示すものであり、第3図から明らかなように、発光色度点のx値はAu付活量が母体1gに対して10⁻⁴g以下ではAu付活量が増加するに従つて次第に増加するが、その増加の程度はわずかで逆にAu付活量がごく微量となつても発光色が大きく短波長となることはない。一方発光輝度はAu付活量が母体1gに対して10⁻⁴g以下ではAu付活量が増加するにしたがつて次第に増加するが、その増加の程度は上述の発光色の場合と同じくわずかで、逆にAu付活量がごく微量となつても発光輝度が大きく低下することはない。

本発明の白色発光蛍光体に用いられるZn(S_{1-α}, S_{ea}):Au, Al 蛍光体は黄緑色乃至黄色に発光し、かつ発光輝度が充分高いものであつて、S_e量α値が0.05乃至0.35の範囲であり、Au付活量が母体1gに対して10⁻⁶g乃至10⁻⁴gの範囲(但し10⁻⁴gは含まない)にあるものである。より好ましいS_e量α値範囲およびAu付活量範囲はそれぞれ0.10乃至0.25および5×10⁻⁶g乃至5×10⁻⁵gである。S_e量α値が0.05以下あるいは0.35以上のZn(S_{1-α}, S_{ea}):Au, Al 蛍光体は発光色が黄緑色乃至黄色でなくなるため、また発光輝度が低いために使用され得ない。第4図において色度点Y₁(x=0.380、y=0.550)、Y₂(x=0.415、y=0.523)およびY₃(x=0.457、y=0.492)はAu付活量がいずれも母体1gに対して5×10⁻⁶gであり、S_e量α値がそれぞれ0.05、0.15および0.35であるZn(S_{1-α}, S_{ea}):Au, Al 蛍光体の発光色度点を

示すものであり、本発明の白色発光蛍光体に用いられるZn(S_{1-α}, S_{ea}):Au, Al 蛍光体の発光色度点は、ほぼ色度点Y₁、Y₂、Y₃を結ぶ曲線上にあることになる。なおAlはAuの付活量範囲の半量の範囲で付活される。すなわちAl付活量範囲は母体1gに対して5×10⁻⁷g乃至5×10⁻⁶g(但し5×10⁻⁶gは含まない)であり、より好ましいAl付活量範囲は母体1gに対して2.5×10⁻⁸g乃至2.5×10⁻⁵gである。

一方、上述の黄緑色乃至黄色発光蛍光体であるZn(S_{1-α}, S_{ea}):Au, Al 蛍光体と共に本発明の白色発光蛍光体を構成する青色発光蛍光体としては、ZnS:Ag 蛍光体が用いられる。該ZnS:Ag 蛍光体は硫化亜鉛に相当量の硝酸銀(AgNO₃)等の銀化合物を添加し弱還元性雰囲気中で900℃乃至1000℃で1～5時間焼成することによつて得られるものであり、その発光色はAg付活量によつて変化し、一般にAg付活量が多くなるに従つて

特許

理

特許

理

特開昭53-14182(6)

その発光色は次第に短波長側に移動する。本発明の白色発光蛍光体に用いられる $ZnS:Ag$ 蛍光体は、発光色および発光輝度の点から、 Ag 付活量が母体 ZnS 1 g に対して 10^{-5} g 乃至 10^{-8} g の範囲にあるものであり、特に Ag 付活量が母体 ZnS 1 g に対して 5×10^{-6} g 乃至 2×10^{-4} g の範囲にある $ZnS:Ag$ 蛍光体を用いた場合、良好な白色発光蛍光体が得られる。第4図において色度点 B_1 ($x = 0.142$, $y = 0.110$)、 B_2 ($x = 0.148$, $y = 0.050$) および B_3 ($x = 0.142$, $y = 0.085$) はそれぞれ ZnS 1 g に対して Ag を 10^{-5} g、 10^{-8} g、および 10^{-4} g 付活した $ZnS:Ag$ 蛍光体の発光色度点を示すものであり、 Ag 付活量が ZnS 1 g に対して 10^{-5} ~ 10^{-8} g の範囲にある本発明の白色発光蛍光体に用いられる $ZnS:Ag$ 蛍光体の発光色度点は、ほぼ色度点 B_1 、 B_3 、 B_2 を結ぶ曲線上にあることになる。

本発明の白色発光蛍光体は、上述の Zn

(S_{1-a}, S_{ea}): Au, Al 蛍光体と $ZnS:Ag$ 蛍光体とを混合することによつて得られるが、 Zn (S_{1-a}, S_{ea}): Au, Al 蛍光体に対する $ZnS:Ag$ 蛍光体の混合重量比は 0.60 乃至 1.60 の範囲である。より好ましくは 0.80 乃至 1.30 の範囲であり、特に 0.90 乃至 1.20 の範囲にある時最も良い白色発光蛍光体が得られる。

$Zn(S_{1-a}, S_{ea}): Au, Al$ 蛍光体と $ZnS:Ag$ 蛍光体とを上記混合比にて混合することによつて得られる本発明の白色発光蛍光体は白色の再現領域が十分に広く、完全なものである。

このことは例えば第4図において $JEDEC$ 規格およびその周辺領域が直線 Y_1, B_1 と直線 Y_3, B_2 間に完全に含まれていることから明らかである。また本発明の白色発光蛍光体は、その発光輝度も充分高いものである。白黒テレビジョン用蛍光体として使用することができる。更に本発明の白色発光蛍光体は高価な希土類元素を構成成分とする赤色発光蛍光体を含有していないので、現在実用の赤色発

特許

理

特許

理

光蛍光体を含む白色発光蛍光体に比較して安価な蛍光体となる。

次に上述の本発明の白色発光蛍光体を蛍光膜とする本発明の白黒テレビジョン用ブラウン管について述べる。

本発明の白黒テレビジョン用ブラウン管の構成は、第5図に示すように蛍光膜を除いては従来の白黒テレビジョン用ブラウン管と全く同じである。すなわち本発明の白黒テレビジョン用ブラウン管はファネル1のネット部2に1本の電子銃3を有し、該電子銃3に対向するフェースプレート4上全面に蛍光膜5が形成されたものである。一般には蛍光膜5の背面に助起の際のチャージアップを防止するためのアルミニウム蒸着膜6が設けられる。このように構成された白黒テレビジョン用ブラウン管において、前記蛍光膜は先に述べた本発明の白色発光蛍光体よりなることを特徴とする。蛍光膜は白黒テレビジョン用ブラウン管の蛍光膜形成方法として一般に採用され

ている沈降塗布法によつて形成される。蛍光膜の蛍光体量は発光輝度の点から 1 cm^2 あたり 2.0 ~ 7.0 mg の範囲が適当である。より好ましくは 1 cm^2 あたり 2.5 ~ 6.0 mg の範囲である。

上述の本発明の白黒テレビジョン用ブラウン管は現在実用の白黒テレビジョン用ブラウン管よりも発光輝度が高いものである。また本発明の白黒テレビジョン用ブラウン管は、蛍光膜に用いられ得る白色発光蛍光体の白色再現領域が広いものである。このブラウン管の発光色度点の選択範囲が広いという利点を有している。

以下実施例によつて本発明を説明する。

実施例1

$ZnS:Ag$ 蛍光体 ($Ag/ZnS = 10^{-4} \text{ g/g}$)

$Zn(S_{0.85}, S_{e0.15}): Au, Al$ 蛍光体

($Au/Zn(S_{0.85}, S_{e0.15}) = 5 \times 10^{-5} \text{ g/g}$)

($Al/Zn(S_{0.85}, S_{e0.15}) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ g/g}$)

上記2種の蛍光体を $ZnS:Ag/Zn(S_{0.85}, S_{e0.15}): Au, Al$ 0.85、1.05 および 1.25

の重量比で混合して、混合蛍光体3種を得た。
次に前記3種の混合蛍光体を蛍光膜とする
12インチの白黒テレビジョン用ブラウン管
3本を通常の製造方法によつて製造した。い
ずれも蛍光膜は沈降塗布法によつて形成し、
その蛍光体量は1cm²あたり4.0mgとした。ま
たいずれも蛍光膜の背面にはアルミニウム蒸
着膜を設け、管内の真空度は 10^{-7} Torrとし
た。上記3種の白黒テレビジョン用ブラウン
管の蛍光膜を電流密度値 $1.0\mu A/cm^2$ にて励起
した場合の発光色度点を下表および第4図に
また発光輝度を下表に示す。

ブラウン管名	蛍光膜 蛍光体	発光色度点	発光輝度
1	$ZnS:Ag/Zn(S_{0.85}, Se_{0.15}):Au, Al=0.85$	$W_1 (x=0.295, y=0.308)$	105
2	" $=1.05$	$W_2 (x=0.292, y=0.302)$	102
3	" $=1.25$	$W_3 (x=0.287, y=0.293)$	100

なお上表の発光輝度は、 $ZnS:Ag$ 蛍光体、 $ZnS:Ag, Al$ 蛍光体および $Y_2O_3:S:Eu$ 蛍光体を $ZnS:Ag$ 蛍光体： $ZnS:Ag, Al$ 蛍光体： $Y_2O_3:S:Eu$ 蛍光体＝6：4：1なる重量比にて混合して得た白色発光蛍光体を蛍光膜とする現在実用の白黒テレビジョン用ブラウン管（ブラウン管サイズ、 1 cm^2 あたりの蛍光体量および真空度は上記と同じである）の電流密度値 $1.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ における発光輝度を100とした相対値で示したものである（実施例2も同様）。

実施例2

$ZnS:Ag$ 蛍光体 ($Ag/ZnS = 1.5 \times 10^{-4}\text{ g/g}$)

$Zn(S_{0.90}, S_{0.10}):Ag, Al$ 蛍光体

($Ag/Zn(S_{0.90}, S_{0.10}) = 5 \times 10^{-5}\text{ g/g}$)

($Al/Zn(S_{0.90}, S_{0.10}) = 2.5 \times 10^{-5}\text{ g/g}$)

上記2種の蛍光体を $ZnS:Ag/Zn(S_{0.90}, S_{0.10}):Ag, Al = 1.05$ および 1.15 の重量比で混合して、混合蛍光体2種を得た。次に前記2種の混合蛍光体を蛍光膜とする121

センチの白黒テレビジョン用ブラウン管2本を通常の製造方法によつて製造した。実施例1と同じく、いずれも蛍光膜は沈降塗布法によつて形成し、その蛍光体量は 1 cm^2 あたり4.0mgとした。またいずれも蛍光膜の背面にはアルミニウム蒸着膜を設け、管内の真空度は 10^{-7} Torr とした。上記2種の白黒テレビジョン用ブラウン管の蛍光膜を電流密度値 $1.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ にて励起した場合の発光色度点を下表および第4図に、また発光輝度を下表に示す。

ブラウン管名	蛍光膜蛍光体	発光色度点	発光輝度
4	$ZnS:Ag/Zn(S_{0.90}, S_{0.10}):Ag, Al = 1.05$	$W_4 (x = 0.290, y = 0.306)$	104
5	$= 1.15$	$W_5 (x = 0.278, y = 0.293)$	103

4 図面の簡単な説明

第1図は $Zn(S_{0.85}, S_{0.15}):Au, Al$ 蛍光体の反射率を示すグラフであり、曲線Aは Au 付活量が 10^{-8} g/g である場合、曲線Bは Au 付活量が 10^{-5} g/g である場合の反射率を示す。

第2図は本発明の白色発光蛍光体を用いられる $Zn(S_{1-a}, S_{aa}):Au, Al$ 蛍光体における S_{aa} 量 a 値と発光色度点の x 値との関係（曲線A）および S_{aa} 量 a 値と発光輝度との関係（曲線B）との関係を示すものである。

第3図は本発明の白色発光蛍光体を用いられる $Zn(S_{1-a}, S_{aa}):Au, Al$ 蛍光体における Au 付活量と発光色度点の x 値との関係（直線A）および Au 付活量と発光輝度との関係（直線B）を示すものである。

第4図は J E D E C 規格、本発明の白色発光蛍光体を構成する $Zn(S_{1-a}, S_{aa}):Au, Al$ 蛍光体および $ZnS:Ag$ 蛍光体の発光色度点および本発明の白黒テレビジョン用ブラウン管の

特開昭53-14182(9)

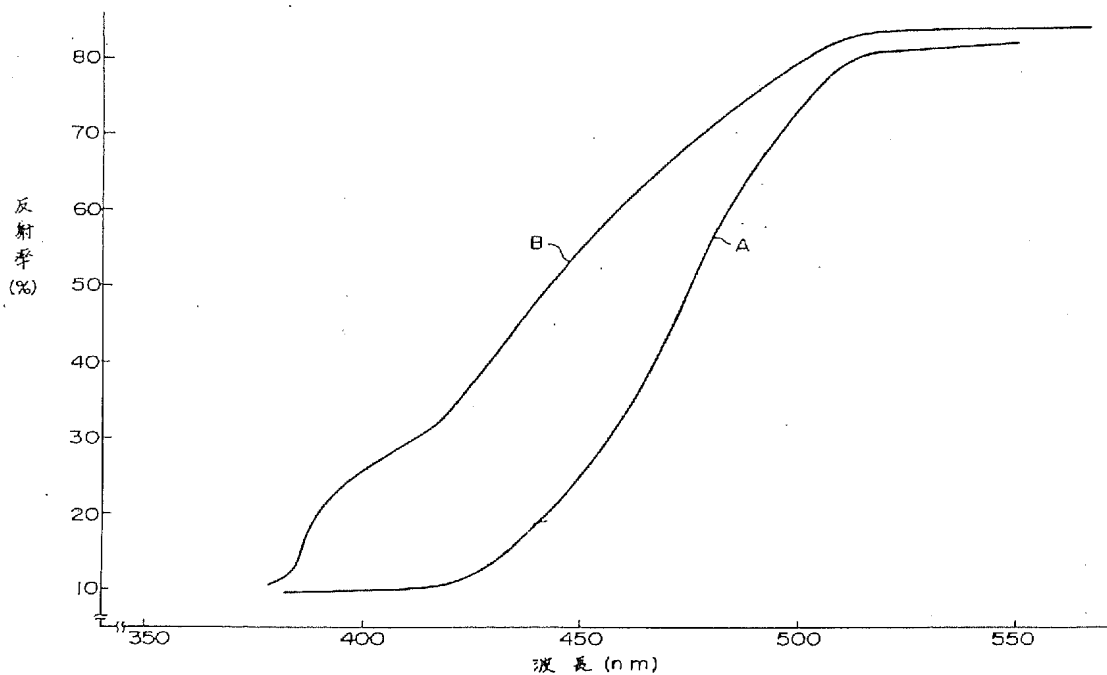
発光感（本発明の白色発光蛍光体）の発光色度点を CIE 色系で示すものである。

第5図は白黒テレビジョン用ブラウン管の概略構成図である。

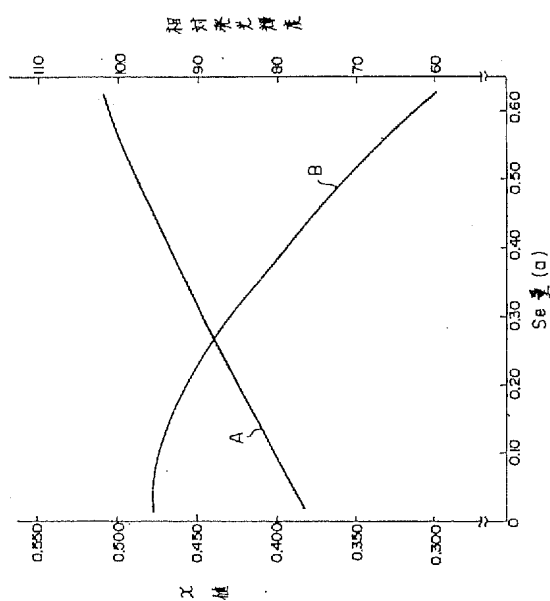
1…ファネル、2…ネック部、3…電子銃
4…フェースプレート、5…蛍光膜、
6…アルミニウム蒸着膜。

特許出願人 大日本窒素株式会社
代理人 弁理士 柳田 征史
外1名

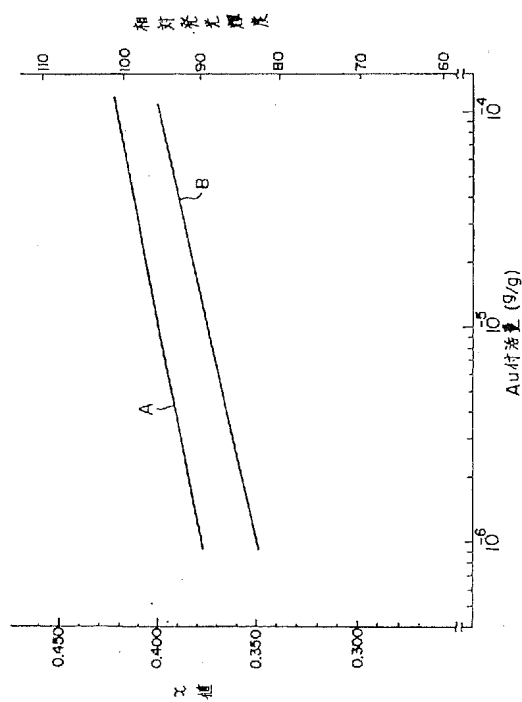
第 1 図



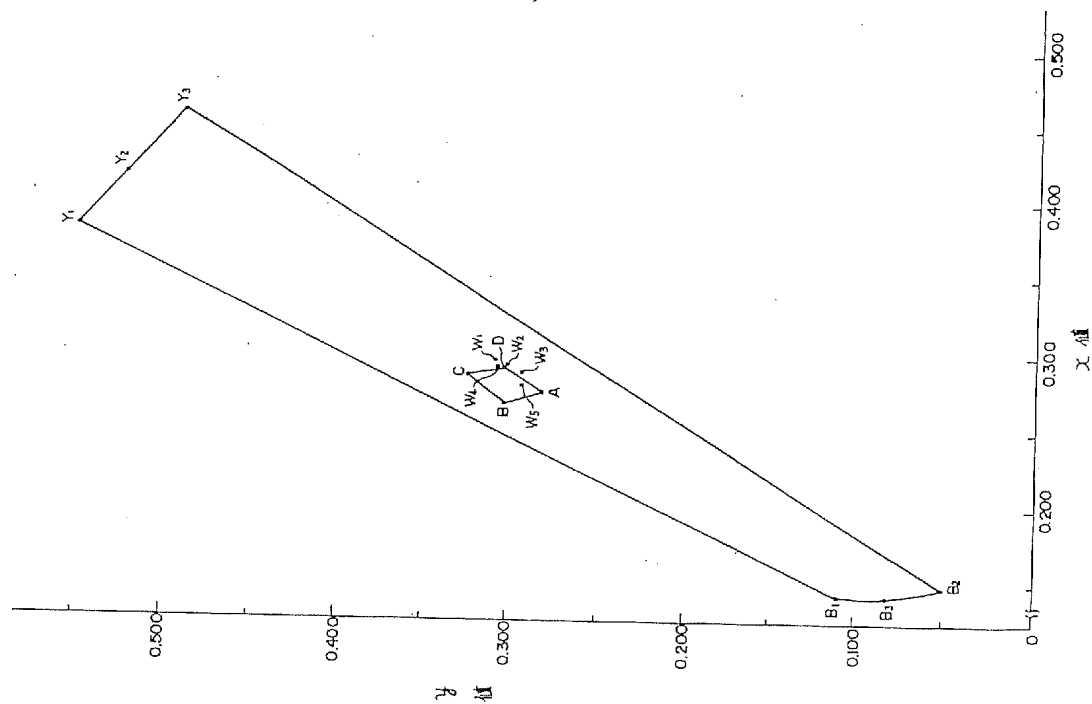
第 2 图



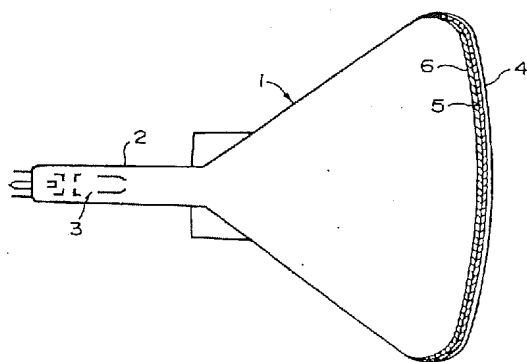
第 3 图



第 4 图



第 5 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-014182

(43)Date of publication of application : 08.02.1978

(51)Int.Cl.

C09K 11/08
// C09K 11/50
H01J 1/63

(21)Application number : 51-046382

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.1976

(72)Inventor : EGUCHI SHUSAKU
KODERA NOBORU
MURAKAMI SEIJI
IWASAKI KAZUTO

(54) WHITE LUMINOUS FLUORESCENT SUBSTANCE AND BRAUN TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an inexpensive white luminous fluorescent substance contg. no rare earth elements which has high luminance and perfect reproduction region of white by mixing a yellowish green or yellow luminous Au and Al-activated zinc sulfoselenide fluorescent substance with a blue luminous Ag-activated zinc sulfide fluorescent substance in a specified ratio.